

PAT-NO: JP02002373643A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002373643 A

TITLE: LITHIUM SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: December 26, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAGURA, KENSUKE	N/A
YAMAMOTO, TORU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2001180363

APPL-DATE: June 14, 2001

INT-CL (IPC): H01M004/02, H01M004/62 , H01M010/36 , H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the cycle life time of a lithium secondary battery by effectively suppressing problems, such as battery dimensional changes, increase in internal resistance and deterioration of charge and discharge performance with heavy current, resulting from the swelling and contraction of an active material accompanying the charging and discharging of the lithium secondary battery.

SOLUTION: In this lithium secondary battery, the surface of at least one particle of a positive electrode active material and a negative electrode active material is partially covered with a lithium ion conductive polymer. The active material particle surface of the part which is not covered with the polymer is preferably partially or entirely covered with a conductive agent, or the conductive agent and a lithium ion conductive inorganic solid electrolyte.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-373643  
(P2002-373643A)

(43) 公開日 平成14年12月26日 (2002. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	B 5 H 0 2 9
4/62		4/62	Z 5 H 0 5 0
10/36		10/36	Z
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-180363(P2001-180363)

(22) 出願日 平成13年6月14日 (2001. 6. 14)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 名倉 健祐

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100072431

弁理士 石井 和郎

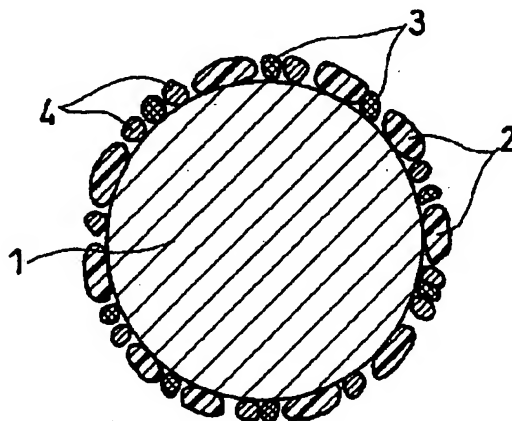
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウム二次電池の充放電に伴う活物質の膨張・収縮に起因する電池寸法の変化、内部抵抗の増大、および大電流での充放電性能の劣化などの問題を効果的に抑制し、サイクル寿命を改善することを目的とする。

【解決手段】 正極活物質および負極活物質の少なくとも一方の粒子の表面が、リチウムイオン伝導性ポリマーにより部分的に被覆されているリチウム二次電池。前記ポリマーが被覆されていない部分の活物質粒子表面は、導電剤、あるいは導電剤とリチウムイオン伝導性無機固体電解質により部分的あるいは全面的に被覆されていることが好ましい。



1 活物質粒子

2 リチウムイオン伝導性ポリマー

3 導電剤

4 リチウムイオン伝導性無機固体電解質

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質および負極活物質の少なくとも一方の粒子の表面が、リチウムイオン伝導性ポリマーにより部分的に被覆されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外の活物質粒子表面が、導電剤により部分的あるいは全面的に被覆されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項3】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外の活物質粒子表面が、導電剤およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質により部分的あるいは全面的に被覆されている請求項1に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーが、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、およびポリフッ化ビニリデン樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一つ、およびリチウム塩からなる請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記リチウムイオン伝導性ポリマーが、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、およびポリフッ化ビニリデン樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一つ、リチウム塩、および有機溶媒からなるゲル状のポリマーである請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 前記導電剤がケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、金属粉末、金属被覆プラスチック粉末、および金属被覆ガラス粉末よりなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項2～5のいずれかに記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液状、ゲル状、あるいは固体状の非水電解質を備えたリチウム二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の急速な普及にともない、その電源としての二次電池の需要は非常に大きくなっている。特に、リチウム二次電池は、軽量で高電圧が得られる二次電池として注目されており、各種電池の開発と実用化が活発に進められている。リチウム二次電池のうち、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた液状の有機電解質を用いた電池は、既にポータブル機器用として本格的に実用化され、ゲル状のポリマー電解質を用いた電池も一部で実用化されている。さらに、漏液の心配が無く、小型化あるいは薄型化が可能な電池を目指して、リチウムイオン伝導性のポリマー固体電解質あるいは無機固体

電解質を用いたリチウム二次電池の研究開発が活発に行われている。

【0003】一般的に、リチウム二次電池の充電時には、負極活物質が膨張し、正極活物質が収縮する傾向があり、放電時には、その逆の体積変化が生じる傾向がある。通常の充放電条件では、例えば、正極活物質の $\text{LiCoO}_2$ は3.2%、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は3.6%程度の体積変化を起こす。 $\text{TiSn}$ 合金などの合金系負極では、充電時に特に大きな体積膨張が起こる。

10 【0004】そのため、リチウム二次電池では、充放電による電池寸法の変化、特に電池の膨張が実用上の大きな問題となっている。電池の膨張・収縮は、電極-電池容器間の接触を不安定化して電池の内部抵抗を増大させる原因にもなる。さらに、充放電サイクルにより正極および負極が膨張・収縮を繰り返すうちに、電極内の活物質粒子、導電剤粒子、電解質などの構成材料間の接触度合いが弱まるために、リチウム二次電池には、特に大電流での充放電性能が劣化する問題がある。

20 【0005】正負極間にリチウムイオン伝導性無機固体電解質層を介在させて構成される全固体リチウム二次電池では、電極内にも無機固体電解質を含有させる。この無機固体電解質は堅い粉末であるため、充放電による電極の膨張・収縮により、電解質と活物質の粒子間の接触が断たれ易い。これにより、特に全固体リチウム二次電池では、活物質へのリチウムイオンの供給あるいは放出の経路が遮断され、充放電可能な電流が著しく低下する問題がある。

30 【0006】この問題を解決するために、活物質粒子の表面をリチウムイオン伝導性ポリマーで被覆した全固体リチウム電池が提案されている（例えば、特開平11-7942号公報）。これは、前記ポリマーの弾性により、充放電時の電極中での活物質の膨張・収縮による粒子間の接合の弛緩と電池の体積変化を抑制することを狙いとするものである。

【0007】しかし、その実施例で開示されているように、活物質粒子の表面を全面的にポリマー層で被覆した場合には、電極内でのポリマー層の占有体積が大きいため、電極中の活物質粒子間に形成される空隙の体積が著しく減少する。そのため、活物質の膨張時に圧縮されて変形した部分のポリマーが、前記空隙に殆ど収容されず、活物質の膨張がそのまま電極の膨張に反映されるので、電極の膨張を抑制する効果が乏しい。また、活物質粒子の全面がポリマー層で被覆されているので、活物質粒子間の電子伝導のネットワークが不十分となり、高率充放電特性が低下する問題がある。

## 【0008】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来のリチウム二次電池の問題を解決し、充放電による電池寸法の変化、内部抵抗の増大、および大電流での充放電性能の劣化が効果的に抑制されたリチウム二次電池を提

供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方の粒子の表面が、リチウムイオン伝導性ポリマーにより部分的に被覆されていることを特徴とするものである。前記リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外の活物質粒子表面は、導電剤により部分的あるいは全面的に被覆されていることが好ましい。前記リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外

【0010】

【発明の実施の形態】図1は、本発明により表面を被覆処理した活物質粒子を模式的に示す断面図である。活物質粒子1の表面は、リチウムイオン伝導性ポリマー2で部分的に被覆されている。さらに、前記ポリマー2で被覆されていない部分の活物質粒子表面は、必要に応じて、導電剤3およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質4で、部分的あるいは全面的に被覆されている。

【0011】本発明のリチウム二次電池は、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方の活物質の粒子の表面を、リチウムイオン伝導性ポリマーで部分的に被覆することを必須条件としたものである。これにより、充放電による電池寸法の変化、内部抵抗の増大、および大電流での充放電性能の劣化が効果的に抑制されたリチウム二次電池を提供することができる。

【0012】本発明では、前記従来技術（特開平11-7942号公報）と異なり、活物質粒子表面をリチウムイオン伝導性ポリマーの層が部分的に覆っているため、電極内でのポリマー層の占有体積が小さいので、活物質粒子間に形成される空隙の体積を大きくできる。これによって、活物質粒子の膨張時に、柔軟性を有するポリマー層が圧縮されて変形した場合に、その変形部分のポリマーを前記の空隙に収容することができる。このように、活物質の膨張とそれによるポリマー層の変形が電極内で吸収されることにより、電極の膨張が緩和される。

【0013】さらに、活物質粒子の収縮時には、先に活物質粒子の膨張によって変形したポリマーが元の形に復元することによって、電極寸法の変化が緩和され、特に機器内の所定のスペースに電池を収納する場合に問題となる電池の膨張を効果的に抑制することができる。同時に電極と電池容器間の良好な接触が維持されて、充放電サイクルによる電池内部抵抗の増大を防止できる。

【0014】本発明では、活物質粒子の表面のポリマー層で被覆されていない部分同士を電極内で接触させることができるので、活物質粒子間の電子伝導のネットワー

クを十分に形成することができる。さらに、リチウムイオン伝導性のポリマーで活物質粒子が覆われているので、活物質粒子へのリチウムイオンの供給あるいは放出の経路が十分に確保される。これらにより、電池の高率充放電特性を向上させることができる。さらに、活物質粒子表面に被覆されたリチウムイオン伝導性ポリマーの結着力により、電極内の各粒子間の接合性が強化され、充放電時に活物質の膨張・収縮が生じた場合でも前記粒子間の接合が維持される。これにより、電池の充放電サイクル寿命を一層向上させることができる。

【0015】本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外の活物質粒子表面が、導電剤により部分的あるいは全面的に被覆されていることが好ましい。導電剤で活物質粒子表面を被覆することにより、活物質粒子間の電子伝導性を向上させることができる。これにより、電池の内部抵抗をさらに低減し、大電流での充放電性能を一層向上させることができる。

【0016】本発明のリチウム二次電池は、リチウムイオン伝導性ポリマーにより被覆されている部分以外の活物質粒子表面が、導電剤およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質により部分的あるいは全面的に被覆されていることがさらに好ましい。通常のリチウムイオン無機固体電解質は、固体状のリチウムイオン伝導性ポリマーよりも1〜2桁高い $10^{-4} \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}$ のイオン伝導度を備えている。このようにイオン伝導度が高い無機固体電解質を活物質粒子表面に付着させることにより、リチウムイオン伝導性ポリマーで部分的に被覆された活物質粒子表面のイオン伝導性を一層高めることができる。これに、活物質粒子間の電子伝導性を向上させる導電剤の効果が加わり、大電流での充放電性能をさらに向上させることができる。

【0017】一般的に、リチウムイオン伝導性ポリマーのイオン伝導度は、固体状のものは $10^{-5} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}$ と低く、ゲル状のものは $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}$ と高い値を示す。従って、リチウムイオン伝導性ポリマーとしてイオン伝導度が比較的低い固体状のポリマーを用いた場合に、活物質表面のイオン伝導度を高める目的で無機固体電解質を前記のように併用することが効果的である。この方法を全固体リチウム二次電池に適用した場合に、特に大きな効果が得られる。

【0018】本発明のリチウムイオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキサイドなどのポリエーテル系樹脂、ポリエステルテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、アクリロニトリルと酢酸ビニル共重合体などのアクリロニトリル系樹脂、およびポリフッ化ビニリデン樹脂よりなる群から選ばれた少なくとも一つの樹脂に、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、および $\text{LiClO}_4$ などのリチウム塩を含ませた固体状のポリマーを用いることができる。

【0019】前記固体状のリチウムイオン伝導性ポリマーで活物質粒子表面を部分的に被覆する方法には下記の方法がある。まず、加熱して熔融させた前記の樹脂にリチウム塩を溶解させ、冷却後、粉碎する方法、あるいは前記の樹脂とリチウム塩を溶解させた溶液を熱風中に噴射しながら乾燥する方法などでポリマーの粉末を作製する。次いで、このポリマー粉末を用いて、必要に応じて導電剤およびリチウムイオン伝導性無機固体電解質の粉末とともに、活物質粒子表面を被覆する。この際、ポリマー粉末が、活物質粒子表面を部分的に覆い、導電剤および無機固体電解質の粉末が、ポリマー粉末で覆われている部分以外の活物質粒子表面を部分的あるいは全的に覆うように被覆する。

【0020】その被覆方法としては、活物質粉末を、活物質粉末より一段と粒径が小さい被覆剤、すなわち、ポリマー粉末、ポリマー粉末と導電剤の混合粉末、あるいはさらに無機固体電解質粉末を混合した粉末など、とともに装置内に入れ、機械的に被覆処理を行う方法が好ましい。機械的被覆処理の方法として、ハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、および遊星ボールミルやボールミルなどによるメカニカルミリング法などの方法を採用することができる。他に、ポリマー粉末と金属導電剤の分散液中での無電解複合メッキにより、活物質粒子表面にポリマー粉末と金属導電剤を析出させる化学的被覆処理などの方法を採用することもできる。

【0021】本発明のリチウムイオン伝導性ポリマーとしては、上記の固体状のリチウムイオン伝導性ポリマーに、さらにエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合溶媒を含むゲル状のポリマーを用いることもできる。ゲル化されたリチウムイオン伝導性ポリマーは、イオン伝導度が高いので、電池の高率充放電特性を向上させるために一層効果的である。

【0022】ゲル状のリチウムイオン伝導性ポリマーを活物質粒子表面に部分的に被覆する方法として、例えば下記の方法を採用することができる。まず、予め固体状のリチウムイオン伝導性ポリマーを被覆した活物質粒子を用いて電極を作製する。その電極に、有機溶媒あるいは有機溶媒にリチウム塩を溶解した電解質を含浸させて活物質表面の固体状ポリマーに溶解させ、これを加熱し、冷却することにより、このポリマーをゲル化させる。

【0023】本発明で用いる導電剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、金属粉末、金属を被覆したプラスチック粉末、および金属を被覆したガラス粉末よりなる群から選ばれた少なくとも一つが有効である。リチウムイオン伝導性無機固体電解質としては  $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ 、非晶質性の  $\text{LiPON}_x$  ( $0 < x \leq 1$ )、および  $\text{LiX-Li}_2\text{S-Li}_2\text{O-P}$

$\text{O}_{10-n}\text{Sn}$  (XはIあるいはBr) などが有効である。

【0024】本発明における正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NiOOH}$ などの金属酸化物などを用いることができる。さらに、B、Na、Mg、Al、P、Ca、Ti、Cr、Fe、Cu、ZnおよびGaよりなる群から選ばれた少なくとも一つを、前記金属酸化物に1~50at%固溶させたものを正極活物質として使用することもできる。

【0025】本発明における負極活物質としては、充放電によるリチウムの吸蔵・放出が可能な黒鉛などの炭素材料、TiSn合金、TiSi合金などの合金材料、 $\text{LiCoN}$ などの窒化物、あるいは $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ などの酸化物を用いることができる。

【0026】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0027】《実施例1》ポリエチレンオキサ이드30gをアセトニトリル600mlに溶解した溶液に $\text{LiClO}_4$ を5g溶解させ、リチウムイオン伝導性ポリマー溶液を調製した。次に、この溶液を熱風中に噴霧しながら乾燥して固化させ、粒径約0.3 $\mu\text{m}$ のリチウムイオン伝導性ポリマー粉末を作製した。この粉末1g、正極活物質である粒径約10 $\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 粉末30g、および粒径0.1 $\mu\text{m}$ のAl粉末0.2gを十分に混合した後、遊星ボールミルにより、活物質粒子表面の被覆処理を1分間行った。これにより、正極活物質粒子の表面をリチウムイオン伝導性ポリマー粉末とAl粉末で部分的に被覆した。

【0028】この被覆処理後の正極活物質粉末10g、アセチレンブラック0.3g、およびフッ素樹脂粉末0.8gをアセトン中で十分に混合して正極ペーストを調製した。この正極ペーストをAl箔製の集電板に塗布し、乾燥した後、ロールプレスで加圧し、これを60℃の真空中で乾燥させて正極板を作製した。これを打ち抜き加工して、直径20mmの円板状の正極を作製した。

【0029】次いで、負極活物質である平均粒子径20 $\mu\text{m}$ の人造黒鉛20gと、正極活物質粒子を被覆した場合と同じリチウムイオン伝導性ポリマー粉末1gとを十分に混合した後、ボールミルで被覆処理を1分間行った。これにより、負極活物質粒子の表面をリチウムイオン伝導性ポリマー粉末で部分的に被覆した。この被覆処理後の負極活物質粉末10g、アセチレンブラック0.1g、およびフッ素樹脂粉末1gをアセトン中で十分に混合して負極ペーストを作製した。この負極ペーストをCu箔製の集電体上に塗布し、乾燥後、ロールプレスで

加圧して負極板を作製した。この負極板を60℃の真空中で乾燥させ、直径21mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0030】次に、正極、セパレータ、および負極を積層してステンレス鋼製の電池ケースに収納し、これに電解質を注入した後、電池ケースの開口部にガスケットを介して封口板を嵌合させてクリンプシールを行ってコイン型電池を作製した。セパレータには、膜厚25μmのポリオレフィン系樹脂製の多孔膜を用いた。電解質には、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとエチルメチルカーボネイトを20:40:40の体積比で混合した溶媒にLiClO<sub>4</sub>を1mol/l溶解した有機電解質を用いた。

【0031】《比較例1》正極活物質粒子、負極活物質粒子ともに、被覆処理を施さない以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0032】実施例1および比較例1のコイン型電池を用いて、充放電サイクル試験を行った。充放電温度を20℃とし、電流0.2CA、上限電圧4.1Vの定電流充電を行い、電流1CA、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。放電容量が初期容量の70%になるまでの充放電サイクル数をサイクル寿命とした。その結果、比較例1のサイクル寿命が500サイクルであるのに対し、実施例1では680サイクルであり、本発明による電池のサイクル寿命向上の顕著な効果が認められた。

【0033】《実施例2》アクリロニトリル樹脂30gにLi(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nを4g加えた後、140℃まで昇温して上記樹脂を溶融させ、この樹脂中にLi(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nを完全に溶かした。次に、この溶融した樹脂をガラス基板上に塗布し、冷却して固化させ、フィルム状にした。このフィルムを機械的に粉砕し、粒径約0.3μmのリチウムイオン伝導性ポリマー粉末を作製した。

【0034】次に、正極活物質である粒径15μmのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>粉末に、上記のリチウムイオン伝導性ポリマー粉末2gと粒径0.02μmのケッチェンブラック粉末0.4gを加えて十分に混合した後、メカノフュージョン法で2分間の被覆処理を行った。これにより、正極活物質粒子の表面をリチウムイオン伝導性ポリマー粉末とケッチェンブラック粉末で部分的に被覆した。この被覆処理を施した正極活物質10gとアセチレンブラック0.3gとフッ素樹脂0.8gをアセトン中で十分に混合して調製した正極ペーストを用いて、実施例1と同様の方法で正極を作製した。

【0035】次に、Ti粉末5gとSn粉末119gを窒素雰囲気中でボールミルで10日間混合し、粒径15μmのTiSn合金粉末を作製した。負極活物質としての前記合金粉末20g、正極活物質粒子の被覆処理に用いたのと同じリチウムイオン伝導性ポリマー粉末5g、および粒径0.1μmの銅粉末0.2gを十分に混合した

後、メカノフュージョン用装置(奈良機械(株)製:シーターコンボザー)を用いて被覆処理を5分間行った。この被覆処理を行った負極活物質粉末を用い、実施例1と同様の方法で負極を作製した。

【0036】上記の正極および負極を用いて、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。但し、電解質には、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとエチルメチルカーボネイトを20:30:50の体積比で混合した溶媒にLi(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nを1.2mol/l溶解した有機電解質を用いた。

【0037】《比較例2》正極活物質粒子、負極活物質粒子ともに、被覆処理を施さない以外は、実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0038】実施例2および比較例2のコイン型電池を用いて、実施例1と同様の方法で充放電サイクル試験を行った。その結果、比較例2のサイクル寿命が50サイクルであるのに対し、実施例2では550サイクルであり、本発明により電池のサイクル寿命が大幅に向上することが確認された。

【0039】《実施例3》正極活物質としての粒径12μmのLiNiO<sub>2</sub>10g、アセチレンブラック0.3g、およびフッ素樹脂0.8gをアセトン中で十分に混合して正極ペーストを調製した。この正極ペーストを用いて、実施例1と同様の方法で正極を作製した。

【0040】次に、ポリメタクリレート樹脂30gをアセトン600mlに溶解させ、その溶液にLiPF<sub>6</sub>4gを溶解させてリチウムイオン伝導性ポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液を用いて、実施例1と同様の方法で粒径約0.3μmのリチウムイオン伝導性ポリマー粉末を作製した。このポリマー粉末2g、負極活物質としてのLiCoO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>粉末10g、SnO<sub>2</sub>粉末2g、およびアセチレンブラック0.5gをアセトン中で混合し、攪拌しながらアセトンを揮発させ、さらに60℃の真空中で乾燥した。この負極活物質粒子の被覆処理により、リチウムイオン伝導性ポリマー粉末と導電剤とで表面が全面的に被覆された負極活物質粉末を作製した。次に、この被覆処理を行った負極活物質粉末を用い、実施例1と同様の方法で負極を作製した。

【0041】上記の正極および負極を用いて、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。但し、電解質には、エチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトとエチルメチルカーボネイトを20:30:50の体積比で混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1mol/l溶解させた有機電解質を用いた。

【0042】《比較例3》正極活物質粒子、負極活物質粒子ともに、被覆処理を施さない以外は、実施例3と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0043】実施例3および比較例3のコイン型電池を用いて、実施例1と同様の方法で充放電サイクル試験を行った。その結果、比較例3のサイクル寿命が300サ

イクルであるのに対し、実施例3では600サイクルであり、本発明により電池のサイクル寿命が大幅に向上することが確認された。

【0044】《実施例4》アセトニトリルの代わりにアセトンを用いた以外は実施例1と同様の方法で、粒径約0.3 $\mu$ mのリチウムイオン伝導性ポリマー粉末を作製した。次に、このポリマー粉末0.5g、正極活物質としての粒径10 $\mu$ mの $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  1.0g、リチウムイオン伝導性無機固体電解質としての粒径0.2 $\mu$ mの $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 粉末2g、およびアセチレンブラック0.3gを混合した後、実施例1と同様の方法で正極活物質粒子の被覆処理を行った。これにより、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 粒子の表面にリチウムイオン伝導性ポリマー粉末、導電剤、および無機固体電解質を部分的に被覆した。

【0045】この被覆処理を施した正極活物質粒子10g、アセチレンブラック0.3g、およびフッ素樹脂0.8gをアセトン中で十分に混合して正極ペーストを作製した。この正極ペーストを用いて、実施例1と同様の方法で正極を作製した。負極は、リチウムイオン伝導性ポリマーに加えるリチウム塩として、 $\text{LiClO}_4$ の代わりに $\text{LiPF}_6$ を用いた以外は、実施例1と同様の方法で作製した。

【0046】上記の正極および負極を無機固体電解質ベレットを介して加圧し、一体化成型を行った。これを電池ケースに収納し、ケースの開口部にガスケットを介して封口板を嵌合し、開口部を折り曲げて封口することでコイン型の全固体リチウム二次電池を作製した。電解質ベレットには、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 粉末を直径22mm、厚さ20 $\mu$ mの円板状に加圧成形したものをを用いた。

【0047】《比較例4》正極活物質粒子、負極活物質粒子ともに、被覆処理を施さない以外は、実施例4と同様にしてコイン型の全固体リチウム電池を作製した。

【0048】実施例4および比較例4のコイン型電池を用いて、実施例1と同様の方法で充放電サイクル試験を

行った。その結果、比較例4のサイクル寿命が600サイクルであるのに対し、実施例4では1000サイクルであり、本発明により電池のサイクル寿命が大幅に向上することが確認された。また、1C放電の際の放電容量に対する2C放電の際の放電容量の比率は、実施例4では95%、比較例4では40%であった。これにより、本発明による高率放電特性向上の顕著な効果が確認された。

【0049】《実施例5》コイン型電池を作製する際の封口工程において、まず、封口板を電池ケースに嵌合した後に緩く仮封口し、これを70℃で30分間加熱することで、活物質粒子表面のポリマー粉末に有機電解質を含浸させてこのポリマーをゲル化させた。その後最終的な封口を行った。この封口工程以外は実施例2と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0050】実施例5のコイン型電池を用いて、実施例1と同様の方法で充放電サイクル試験を行った結果、実施例2の550サイクルに対し、750サイクルのサイクル寿命が得られた。これにより、活物質粒子表面を部分的に被覆するイオン伝導性ポリマーが固体状であるよりもゲル状である場合に、サイクル寿命がより効果的に向上することが確認された。

【0051】

【発明の効果】本発明により、充放電によるリチウム二次電池の寸法変化と内部抵抗の増大を効果的に抑制することができる。さらに、高率放電特性とサイクル寿命を大幅に改善することができる。

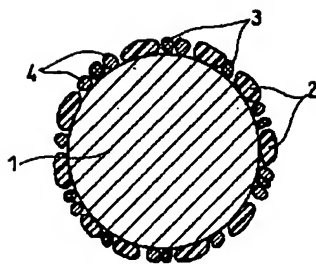
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により表面を被覆処理した活物質粒子の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 活物質粒子
- 2 リチウムイオン伝導性ポリマー
- 3 導電剤
- 4 リチウムイオン伝導性無機固体電解質

【図1】



- 1 活物質粒子
- 2 リチウムイオン伝導性ポリマー
- 3 導電剤
- 4 リチウムイオン伝導性無機固体電解質

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ06 AJ12 AK02  
AK03 AL01 AL03 AL06 AL07  
AL11 AM00 AM02 AM03 AM04  
AM05 AM07 AM16 BJ03 BJ12  
BJ13 CJ08 DJ07 DJ08 DJ09  
DJ12 EJ01 EJ04 EJ06 EJ12  
5H050 AA02 AA07 AA12 AA15 BA07  
BA15 BA18 CA08 CA09 CB01  
CB08 CB11 DA10 DA13 EA02  
EA08 EA09 EA13 EA23 FA04  
FA08 FA12 FA18 GA10 GA22  
HA12



JAPANESE

[JP,2002-373643,A]

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE  
INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS  
DRAWINGS

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte of the shape of a liquid, gel, or a solid-state.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the need of the rechargeable battery as the power source is very large with the rapid spread of portable devices, such as a personal computer and a cellular phone. Especially a lithium secondary battery is lightweight, it is observed as a rechargeable battery with which high tension is obtained, and development and utilization of various cells are advanced actively. The cell using the liquefied organic electrolyte made to dissolve lithium salt in an organic solvent among lithium secondary batteries is already completely put in practical use as an object for portable devices, and the cell using a gel polymer electrolyte is also put in practical use partly. Furthermore, there are no worries about a liquid spill and researches and developments of the lithium secondary battery using the polymer solid electrolyte or the inorganic solid electrolyte of lithium ion conductivity are actively done aiming at the cell in which a miniaturization or thin-shape-izing is possible.

[0003] Generally, a negative-electrode active material expands at the time of charge of a lithium secondary battery, there is an inclination which positive active material contracts, and there is an inclination which the volume change of the reverse produces at the time of discharge. LiCoO<sub>2</sub> of positive active material causes and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> causes about 3.6% of volume change 3.2% on the usual charge-and-discharge conditions, for example. In alloy system negative electrodes, such as a TiSn alloy, a big cubical expansion happens especially at the time of charge.

[0004] Therefore, in the lithium secondary battery, change of the cell dimension by charge and discharge, especially expansion of a cell pose a practical big problem. Expansion and contraction of a cell also become the cause of destabilizing contact between electrode-cell containers and increasing the internal resistance of a cell. Furthermore, since the contact degree between components, such as an active material particle in an electrode, an electric conduction agent particle, and an electrolyte, becomes weaker while a positive electrode and a negative electrode repeat expansion and contraction by the charge-and-discharge cycle, there is a problem on which the charge/discharge capability ability in a high current deteriorates especially in a lithium secondary battery.

[0005] An inorganic solid electrolyte is made to contain also in an electrode in all the solid-state lithium secondary batteries that a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte layer is made to intervene between forward negative electrodes, and are constituted. Since this inorganic solid electrolyte is hard powder, contact between the particles of an electrolyte and an active material is easy to be severed by expansion and contraction of the electrode by charge and discharge. Thereby, especially, with all solid-state lithium secondary batteries, the path of supply of the lithium ion to an active material or bleedoff is intercepted, and there is a problem to which the current in which charge and discharge are possible falls remarkably.

[0006] In order to solve this problem, all the solid-state lithium cells that covered the front face of an

active material particle with the lithium ion conductivity polymer are proposed (for example, JP,11-7942,A). This aims at controlling relaxation of junction between the particles by expansion and contraction of the active material in the inside of the electrode at the time of charge and discharge, and the volume change of a cell with the elasticity of said polymer.

[0007] However, since the occupied volume of the polymer layer within an electrode is large when the front face of an active material particle is extensively covered with a polymer layer as indicated in the example, the volume of the opening formed between the active material particles in an electrode decreases remarkably. Therefore, since the polymer of the part which was compressed at the time of expansion of an active material, and deformed is hardly held in said opening but expansion of an active material is reflected in expansion of an electrode as it is, the effectiveness which controls expansion of an electrode is scarce. Moreover, since the whole surface of an active material particle is covered with the polymer layer, the network of the electronic conduction between active material particles becomes inadequate, and there is a problem to which a high charge-and-discharge property falls.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem of the above-mentioned conventional lithium secondary battery, and aims to let degradation of change of the cell dimension by charge and discharge, buildup of internal resistance, and the charge/discharge capability ability in a high current offer the lithium secondary battery controlled effectively.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The lithium secondary battery of this invention is characterized by covering selectively the front face of one [ at least ] particle of positive active material and a negative-electrode active material with the lithium ion conductivity polymer. As for active material particle front faces other than the part covered with said lithium ion conductivity polymer, it is desirable to be covered with the electric conduction agent selectively or extensively. As for active material particle front faces other than the part covered with said lithium ion conductivity polymer, it is still more desirable to be covered with the electric conduction agent and the lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte selectively or extensively.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view showing typically the active material particle which carried out coat processing of the front face by this invention. The front face of the active material particle 1 is selectively covered with the lithium ion conductivity polymer 2. Furthermore, if needed, the active material particle front faces of the part which is not covered with said polymer 2 are the electric conduction agent 3 and the lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte 4, and are covered selectively or extensively.

[0011] The lithium secondary battery of this invention makes it an indispensable condition to cover selectively the front face of the particle of one [ at least ] active material of positive active material and a negative-electrode active material with a lithium ion conductivity polymer. Thereby, the lithium secondary battery with which degradation of change of the cell dimension by charge and discharge, buildup of internal resistance, and the charge/discharge capability ability in a high current was controlled effectively can be offered.

[0012] In this invention, since the layer of a lithium ion conductivity polymer has covered the active material particle front face selectively unlike said conventional technique (JP,11-7942,A) and the occupied volume of the polymer layer within an electrode is small, the volume of the opening formed between active material particles can be enlarged. When the polymer layer which has flexibility is compressed by this and it deforms by it at the time of expansion of an active material particle, the polymer for the variant part can be held in the aforementioned opening. Thus, expansion of an electrode is eased by absorbing expansion of an active material and deformation of the polymer layer by it within an electrode.

[0013] Furthermore, at the time of contraction of an active material particle, when the polymer previously transformed by expansion of an active material particle reverts to the original form, change of an electrode dimension is eased. Thus, the volume change of the cell accompanying charge and

discharge is eased, and when containing a cell to the predetermined tooth space especially in a device, expansion of the cell which poses a problem can be controlled effectively. The good contact between an electrode and a cell container is maintained simultaneously, and buildup of the cell internal resistance by the charge-and-discharge cycle can be prevented.

[0014] In this invention, since the parts which are not covered with the polymer layer of the front face of an active material particle can be contacted within an electrode, the network of the electronic conduction between active material particles can fully be formed. Furthermore, since the active material particle is covered by the polymer of lithium ion conductivity, the path of supply of the lithium ion to an active material particle or bleedoff is fully secured. By these, the high charge-and-discharge property of a cell can be raised. Furthermore, the junction nature between each particle in an electrode is strengthened by the binding capacity of the lithium ion conductivity polymer covered by the active material particle front face, and even when expansion and contraction of an active material arise at the time of charge and discharge, junction between said particles is maintained. Thereby, the charge-and-discharge cycle life of a cell can be raised further.

[0015] As for the lithium secondary battery of this invention, it is desirable that active material particle front faces other than the part covered with the lithium ion conductivity polymer are covered with the electric conduction agent selectively or extensively. By covering an active material particle front face with an electric conduction agent, the electronic conduction nature between active material particles can be raised. Thereby, the internal resistance of a cell can be reduced further and the charge/discharge capability ability in a high current can be raised further.

[0016] As for the lithium secondary battery of this invention, it is still more desirable that active material particle front faces other than the part covered with the lithium ion conductivity polymer are covered with the electric conduction agent and the lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte selectively or extensively. The usual lithium ion inorganic solid electrolyte is equipped with the ionic conductivity of  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  ohm $\cdot$ cm and higher figures double [1-] than a solid-state-like lithium ion conductivity polymer. Thus, when ionic conductivity makes an inorganic high solid electrolyte adhere to an active material particle front face, the ion conductivity of the active material particle front face selectively covered with the lithium ion conductivity polymer can be raised further. The effectiveness of the electric conduction agent which raises the electronic conduction nature between active material particles can join this, and the charge/discharge capability ability in a high current can be raised further.

[0017] Generally, the ionic conductivity of a lithium ion conductivity polymer of a solid-state-like thing is as low as  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  ohm $\cdot$ cm, and a gel thing shows  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  ohm $\cdot$ cm, and a high value. Therefore, when ionic conductivity uses the polymer of the shape of a comparatively low solid-state as a lithium ion conductivity polymer, it is effective to use an inorganic solid electrolyte together as mentioned above in order to raise the ionic conductivity on the front face of an active material. When this approach is applied to all solid-state lithium secondary batteries, big effectiveness is acquired especially.

[0018] The polymer of the shape of a solid-state which included lithium salt, such as  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ , and  $\text{LiClO}_4$ , in at least one resin chosen from the group which consists of polyester system resin, such as polyether system resin, such as polyethylene oxide, and polyester terephthalate, acrylic resin, acrylonitrile, acrylonitrile system resin, such as a vinyl acetate copolymer, and polyvinylidene fluoride resin as a lithium ion conductivity polymer of this invention can be used.

[0019] There is the following approach among the approaches of covering an active material particle front face with the lithium ion conductivity polymer of the shape of said solid-state selectively. First, lithium salt is dissolved in the aforementioned resin which heats and carried out melting, and the powder of a polymer is produced by the approach of drying, while injecting after cooling the approach of pulverizing, or the solution in which aforementioned resin and lithium salt were dissolved in hot blast etc. Subsequently, an active material particle front face is covered if needed using this polymer powder with the powder of an electric conduction agent and a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte. Under the present circumstances, polymer powder covers so that active material particle front faces other than the part with which the powder of a bonnet, an electric conduction agent, and an

inorganic solid electrolyte is selectively covered with polymer powder in the active material particle front face may be covered selectively or extensively.

[0020] The method of putting in active material powder in equipment from active material powder with coating with a smaller particle size, i.e., polymer powder, polymer powder and the mixed powder of an electric conduction agent, or the powder that mixed inorganic solid electrolyte powder further, and performing coat processing mechanically as [ both ] the coat approach, is desirable. As the approach of mechanical coat processing, approaches, such as the mechanical milling method by the hybridization method, the mechanofusion method, a planet ball mill, a ball mill, etc., can be taken. Otherwise, approaches, such as chemical coating processing which deposits polymer powder and a metal electric conduction agent on an active material particle front face, can also be taken by non-electrolyzed compound plating in the dispersion liquid of polymer powder and a metal electric conduction agent.

[0021] As a lithium ion conductivity polymer of this invention, the gel polymer which contains organic solvents, such as ethylene carbonate, polypropylene carbonate, ethyl methyl carbonate, dimethyl carbonate, and gamma-butyrolactone, or these mixed solvents in the lithium ion conductivity polymer of the shape of an above solid-state further can also be used. Since ionic conductivity is high, the gelled lithium ion conductivity polymer is much more effective in order to raise the high charge-and-discharge property of a cell.

[0022] The following approach can be taken as an approach of covering a gel lithium ion conductivity polymer selectively on an active material particle front face. First, an electrode is produced using the active material particle which covered the solid-state-like lithium ion conductivity polymer beforehand. Impregnation of the electrolyte which dissolved lithium salt in the organic solvent or the organic solvent is carried out to that electrode, the solid-state-like polymer on the front face of an active material is dissolved in it, this is heated, and this polymer is made to gel by cooling.

[0023] At least one chosen from the group which consists of KETCHIEN black, acetylene black, a graphite, metal powder, plastic powder that covered the metal, and glass powder which covered the metal as an electric conduction agent used by this invention is effective. As a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte,  $\text{Li}_3.6\text{Si}_0.6\text{P}_0.4\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_3.4\text{V}_0.6\text{Si}_0.4\text{O}_4$ ,  $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiPON}_x$  ( $0 < x \leq 1$ ) of amorphous nature,  $\text{LiX-Li}_2\text{S-Li}_2\text{O-P}_4\text{O}_{10}\text{-nSn}$  (X is I or Br), etc. are effective.

[0024] As positive active material in this invention,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoXNi}_1\text{-XO}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiAlXNi}_1\text{-XO}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiMnXNi}_1\text{-XO}_2$  ( $0 < x < 1$ ), Metallic oxides, such as  $\text{LiNiXMn}_2\text{-XO}_4$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiCoXMn}_2\text{-XO}_4$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Li}_1\text{+XMn}_2\text{-XO}_4$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and  $\text{NiOOH}$ , etc. can be used. at least one [ furthermore, ] chosen from the group which consists of B, Na, Mg, aluminum, P, calcium, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, and Ga -- said metallic oxide -- 1 - 50at% -- the thing made to dissolve can also be used as positive active material.

[0025] Oxides, such as nitrides, such as alloy ingredients, such as carbon materials, such as a graphite in which the occlusion and bleedoff of the lithium by charge and discharge are possible as a negative-electrode active material in this invention, a TiSn alloy, and a TiSi alloy, and  $\text{LiCoN}$ , or  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5 / 3\text{O}_4$ , can be used.

[0026]

[Example] Next, an example explains this invention concretely.

[0027] <<example 1>>  $\text{LiClO}_4$  [ 5g ] was dissolved into the solution which dissolved polyethylene oxide 30g in acetonitrile 600ml, and the lithium ion conductivity polymer solution was prepared. Next, it was made to dry and solidify, spraying this solution into hot blast, and lithium ion conductivity polymer powder with a particle size of about 0.3 micrometers was produced. After fully mixing 1g of this powder, 30g of  $\text{LiCoO}_2$  powder with a particle size of about 10 micrometers which is positive active material, and 0.2g of aluminum powder with a particle size of 0.1 micrometers, the planet ball mill performed coat processing of an active material particle front face for 1 minute. This covered the front face of a positive-active-material particle with lithium ion conductivity polymer powder and aluminum powder selectively.

[0028] 10g [ of positive-active-material powder after this coat processing ] and acetylene black 0.3g and 0.8g of fluororesin powder were fully mixed in the acetone, and the positive-electrode paste was

prepared. This positive-electrode paste was applied to the collecting electrode plate made from aluminum foil, after drying, it pressurized by the roll press, this was dried in the 60-degree C vacuum, and the positive-electrode plate was produced. This was pierced and processed and the disc-like positive electrode with a diameter of 20mm was produced.

[0029] Subsequently, after fully mixing the 1g of the same lithium ion conductivity polymer powder as the case where a positive-active-material particle is covered with 20g of artificial graphites with a mean particle diameter of 20 micrometers which is a negative-electrode active material, the ball mill performed coat processing for 1 minute. This covered selectively the front face of a negative-electrode active material particle with lithium ion conductivity polymer powder. 10g [ of negative-electrode active material powder after this coat processing ] and acetylene black 0.1g and 1g of fluororesin powder were fully mixed in the acetone, and the negative-electrode paste was produced. This negative-electrode paste was applied on the charge collector made from Cu foil, after desiccation, it pressurized by the roll press and the negative-electrode plate was produced. This negative-electrode plate was dried in the 60-degree C vacuum, it pierced to disc-like [ with a diameter of 21mm ], and the negative electrode was produced. [0030] Next, after having carried out the laminating of a positive electrode, a separator, and the negative electrode, containing in the cell case made from stainless steel and pouring an electrolyte into this, fitting of the obturation plate was carried out to opening of a cell case through the gasket, the crimp seal was performed, and the coin mold cell was produced. The porous membrane made of polyolefine system resin of 25 micrometers of thickness was used for the separator. The organic electrolyte which dissolved  $\text{LiClO}_4$  [ one mol / l ] in the solvent which mixed ethylene carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate by the volume ratio of 20:40:40l. was used for the electrolyte.

[0031] Example of <<comparison 1>> The positive-active-material particle and the negative-electrode active material particle produced the coin mold cell like the example 1 except not performing coat processing.

[0032] The charge-and-discharge cycle trial was performed using the coin mold cell of an example 1 and the example 1 of a comparison. Charge-and-discharge temperature was made into 20 degrees C, current 0.2CA and constant-current charge of upper limit electrical-potential-difference 4.1V were performed, and current 1CA and constant-current discharge of termination electrical-potential-difference 3.0V were performed. The number of charge-and-discharge cycles until discharge capacity turns into 70% of initial capacity was made into the cycle life. Consequently, to the cycle lives of the example 1 of a comparison being 500 cycles, in the example 1, it is 680 cycles and the remarkable effectiveness of the improvement in a cycle life of the cell by this invention was accepted.

[0033] <<example 2>> After adding 4g  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  to 30g of acrylonitrile resin, temperature up was carried out to 140 degrees C, melting of the above-mentioned resin was carried out, and  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  was thoroughly melted in this resin. Next, apply this fused resin on a glass substrate, cool, and it was made to solidify, and was made the shape of a film. This film was ground mechanically and lithium ion conductivity polymer powder with a particle size of about 0.3 micrometers was produced.

[0034] Next, after adding the 2g of the above-mentioned lithium ion conductivity polymer powder, and 0.4g of KETCHIEN black powder with a particle size of 0.02 micrometers to  $2\text{OLiMn}_4$  powder with a particle size of 15 micrometers which is positive active material and fully mixing, coat processing for 2 minutes was performed by the mechanofusion method. This covered the front face of a positive-active-material particle with lithium ion conductivity polymer powder and KETCHIEN black powder selectively. The positive electrode was produced by the same approach as an example 1 using the positive-electrode paste which was fully mixed and prepared in the acetone 10g of positive active material, acetylene black 0.3g which performed this coat processing, and 0.8g of fluororesins.

[0035] Next, 5g of Ti powder and 119g of Sn powder were mixed for ten days with the ball mill by nitrogen-gas-atmosphere mind, and the TiSn alloy-powder end of 15-micrometer particle size was produced. After fully mixing 20g, the 5g of the same lithium ion conductivity polymer powder as having used for coat processing of a positive-active-material particle, and 0.2g of copper powder with a particle size of 0.1 micrometers said alloy-powder end as a negative-electrode active material, coat processing was performed for 5 minutes using the equipment for mechano fusions (the product made from Nara

Machine: Sita KOMPOZA). The negative electrode was produced by the same approach as an example 1 using the negative-electrode active material powder which performed this coat processing.

[0036] The coin mold cell was produced like the example 1 using an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode. However, the organic electrolyte which dissolved 1.2 mols [ / ]  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  in the solvent which mixed ethylene carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate by the volume ratio of 20:30:50, was used for the electrolyte.

[0037] Example of <<comparison 2>> The positive-active-material particle and the negative-electrode active material particle produced the coin mold cell like the example 2 except not performing coat processing.

[0038] The charge-and-discharge cycle trial was performed by the same approach as an example 1 using the coin mold cell of an example 2 and the example 2 of a comparison. Consequently, to the cycle lives of the example 2 of a comparison being 50 cycles, in the example 2, it is 550 cycles and it was checked that the cycle life of a cell improves substantially by this invention.

[0039] <<example 3>>  $\text{LiNiO}_2$  10g with a particle size [ as positive active material ] of 12 micrometers, acetylene black 0.3g, and 0.8g of fluororesins were fully mixed in the acetone, and the positive-electrode paste was prepared. The positive electrode was produced by the same approach as an example 1 using this positive-electrode paste.

[0040] Next, 30g of polymethacrylate resin was dissolved in acetone 600ml,  $\text{LiPF}_6$  44g was dissolved in the solution, and the lithium ion conductivity polymer solution was prepared. Lithium ion conductivity polymer powder with a particle size of about 0.3 micrometers was produced by the same approach as an example 1 using this polymer solution. The acetone was volatilized mixing and stirring 2g [ of this polymer powder ], 10g [ of  $\text{LiCo}_3\text{-xN}_x$  powder as a negative-electrode active material ], 2g [ of  $\text{SnO}_2$  powder ], and acetylene black 0.5g in an acetone, and it dried in the 60 more-degree C vacuum. By coat processing of this negative-electrode active material particle, the negative-electrode active material powder by which the front face was extensively covered by lithium ion conductivity polymer powder and the electric conduction agent was produced. Next, the negative electrode was produced by the same approach as an example 1 using the negative-electrode active material powder which performed this coat processing.

[0041] The coin mold cell was produced like the example 1 using an above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode. However, the organic electrolyte made to dissolve  $\text{LiPF}_6$  [ one mol / / ] in the solvent which mixed ethylene carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate by the volume ratio of 20:30:50, was used for the electrolyte.

[0042] Example of <<comparison 3>> The positive-active-material particle and the negative-electrode active material particle produced the coin mold cell like the example 3 except not performing coat processing.

[0043] The charge-and-discharge cycle trial was performed by the same approach as an example 1 using the coin mold cell of an example 3 and the example 3 of a comparison. Consequently, to the cycle lives of the example 3 of a comparison being 300 cycles, in the example 3, it is 600 cycles and it was checked that the cycle life of a cell improves substantially by this invention.

[0044] <<example 4>> Except having used the acetone as a solvent instead of the acetonitrile, it is the same approach as an example 1, and lithium ion conductivity polymer powder with a particle size of about 0.3 micrometers was produced. Next, after mixing 2g [ of  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  powder with a particle size / as 0.5g of this polymer powder, 0.50210g of  $\text{LiCo}_0.5\text{nickel}$  with a particle size / as positive active material / of 10 micrometers, and a lithium ion conductivity inorganic solid electrolyte / of 0.2 micrometers ], and acetylene black 0.3g, coat processing of a positive-active-material particle was performed by the same approach as an example 1. This covered selectively lithium ion conductivity polymer powder, the electric conduction agent, and the inorganic solid electrolyte on the front face of  $0.5\text{OLiCo}_0.5\text{nickel}_2$  particle.

[0045] 10g [ of positive-active-material particles which performed this coat processing ], and acetylene black 0.3g, and 0.8g of fluororesins were fully mixed in the acetone, and the positive-electrode paste was produced. The positive electrode was produced by the same approach as an example 1 using this .



positive-electrode paste. The negative electrode was produced by the same approach as an example 1 as lithium salt added to a lithium ion conductivity polymer except having used  $\text{LiPF}_6$  instead of  $\text{LiClO}_4$ .

[0046] An above-mentioned positive electrode and an above-mentioned negative electrode were pressurized through the inorganic solid electrolyte pellet, and unification molding was performed. This was contained in the cell case, the obturation plate was fitted into opening of a case through the gasket, and all the solid-state lithium secondary batteries of a coin mold were produced by bending and obturating opening. What carried out pressing of the  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  powder to disc-like [ with a diameter / of 22mm / and a thickness of 20 micrometers ] was used for the electrolyte pellet.

[0047] Example of <<comparison 4>> The positive-active-material particle and the negative-electrode active material particle produced all the solid-state lithium cells of a coin mold like the example 4 except not performing coat processing.

[0048] The charge-and-discharge cycle trial was performed by the same approach as an example 1 using the coin mold cell of an example 4 and the example 4 of a comparison. Consequently, to the cycle lives of the example 4 of a comparison being 600 cycles, in the example 4, it is 1000 cycles and it was checked that the cycle life of a cell improves substantially by this invention. Moreover, the ratio of the discharge capacity in the case of 2C discharge to the discharge capacity in the case of 1C discharge was 40% in the example 4 of a comparison 95% in the example 4. Thereby, the remarkable effectiveness of the improvement in a high-rate-discharge property by this invention was checked.

[0049] <<example 5>> First, after fitting into a cell case, temporary seal opening of the obturation plate is carried out loosely, impregnation of the organic electrolyte was carried out to the polymer powder of an active material particle front face, and this polymer was made to gel by heating this for 30 minutes at 70 degrees C in the obturation process at the time of producing a coin mold cell. Final obturation was performed after that. The coin mold cell was produced like the example 2 except this obturation process.

[0050] As a result of performing a charge-and-discharge cycle trial by the same approach as an example 1 using the coin mold cell of an example 5, the cycle life of 750 cycle was acquired to 550 cycles of an example 2. Thereby, when it was gel rather than the ion conductivity polymer which covers an active material particle front face selectively is a solid-state-like, it was checked that a cycle life improves more effectively.

[0051]

[Effect of the Invention] By this invention, the dimensional change of a lithium secondary battery and the buildup of internal resistance by charge and discharge can be controlled effectively. Furthermore, a high-rate-discharge property and a cycle life are substantially improvable.

---

[Translation done.]